

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

1020020034542 A

(43) Date of publication of application:
09.05.2002

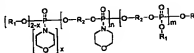
CHEIL INDUSTRIES INC.

LIM, JONG CHEOL
SEO, GYEONG HUN
YANG, SAM JU

C08L 69/00

520571

PURPOSE: Provided is a thermoplastic resin composition excellent in fire retardance, heat resistance and flexural elasticity without juicing phenomenon.



http://patent2.kipris.or.kr/newps/kpa_image/2000A1020000064931/kpa... 04-12-28

© KIPO 2002

Legal Status

Date of final disposal of an application (20030129)

Patent registration number (1003725660000)

Date of registration (20030204)

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C08L 69/00

(45) 공고일자 2003년02월19일
(11) 등록번호 10-0372566
(24) 등록일자 2003년02월04일

(21) 출원번호
(22) 출원일자

10-2000-0064931
2000년11월02일

(65) 공개번호
(43) 공개일자
특2002-0034542
2002년05월09일

(73) 특허권자

제일모직주식회사
경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자

서경훈
경기도의왕시고천동332-2제일모직종합연구소
임충철
경기도의왕시고천동332-2제일모직종합연구소
양삼주
경기도의왕시고천동332-2제일모직종합연구소

(74) 대리인

최덕규

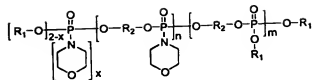
심사관 : 반용병

(54) 난연성 열가소성 수지 조성물

요약

본 발명에 따른 난연성을 갖는 열가소성 수지 조성물은 (A) 45~95 중량부의 열가소성 폴리카보네이트 수지, (B) (b₁) (b₁₁) 스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠 또는 메틸 링-치환 스티렌, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부; 및 (b₁₂) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C₁-C₄ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로 구성된 단량체 혼합물 5~95 중량부를 (b₂) 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리아릴 (메타)아크릴레이트 고무 복합체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 폴리머 5~95 중량부에 그래프트 중합하여 얻은 그래프트 공중합체 1~50 중량부, (C) (c₁) 스티렌, α-메틸스티렌, 메틸-치환 스티렌, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부; 및 (c₂) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C₁-C₄ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부; (D) 상기 구성성분 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 이들의 혼합물 0.5~50 중량부, (E) 상기 구성성분 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 얻은 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물 또는 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물의 혼합물 0.5~30 중량부, 및 (E) 상기 구성성분 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 평균 입자 크기가 0.05~1000 μm이고, 밀도가 1.2~2.3 g/cm³인 불소화 폴리올레핀계 수지 0.05~5 중량부로 이루어진다;

화학식 1



상기 식에서, R₁은 각각 C₆-C₂₀ 아릴 또는 알킬치환된 C₆-C₂₀ 아릴기이고, R₂는 C₆-C₃₀ 아릴 또는 알킬치환된 C₆-C₃₀ 아릴기 유도체이며, x는 1 또는 2이고, 그리고, n과 m은 수평균 중합도로서 n+m은 0.3~3임.

색인어
열가소성 수지 조성물, 폴리카보네이트 수지, 난연제, 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 그래프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물 및 불소화 폴리올레핀으로 구성된 난연성 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물을 난연제로 사용하여, 주성(juicing) 현상 발생이 적으면서도 난연성뿐만 아니라 열안정성, 내열도, 및 굴곡탄성을 등과 같은 물성이 우수한 난연성 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

발명의 배경

폴리카보네이트 수지는 투명성, 기계적 강도 및 내열성이 우수하여 전기, 전자 제품 및 자동차 부품 등의 용도에 많이 사용되고 있다. 그러나 폴리카보네이트 수지는 가공성이 좋지 않은 단점을 갖고 있기 때문에 이를 개선하기 위하여 다른 종류의 수지와 블렌드(blend)하여 사용되는 것이 일반적이다. 그 대표적인 예는 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 블렌드로서, 이러한 블렌드는 높은 노치 충격강도를 유지하면서 가공성이 향상된다.

이러한 폴리카보네이트 수지 조성물은 통상 컴퓨터 하우징 또는 기타 사무용 기기와 같은 대형 사출물에 적용되기 때문에, 난연성과 함께 높은 기계적 강도를 유지하는 것이 필수적이다. 이러한 수지 조성물에 난연성을 부여하기 위하여 종래에는 할로젠계 난연제와 안티몬 화합물이 사용되었다. 미국특허 제4,983,658호 및 제4,883,835호에는 할로젠 함유 화합물을 난연제로 사용한 예가 개시되어 있다. 그러나, 할로젠계 난연제를 사용할 경우 수지 조성물이 연소될 때 인체에 유해한 가스가 발생하기 때문에 할로젠계 난연제를 함유하지 않은 수지에 대한 수요가 최근 급격히 확대되고 있다.

이와 같은 문제 때문에 할로젠계 난연제를 사용하지 않고 난연성을 부여하기 위한 기술이 개발되어 왔으며, 현재 가장 일반적인 기술은 인산 에스테르계 난연제를 사용하는 것이다. 미국특허 제4,248,976호에는 스티렌 중합체와 공중합체, 방향족 폴리에스테르, 폴리카보네이트 수지 및 폴리페닐렌옥사이드와 같은 방향족 중합체에 (a) 인계 화합물과 (b) 일 반식 $R(CH_2X)_n$ (상기식 중, R은 방향족 또는 헤테로사이클릭기이고, X는 이탈기, 그리고 n은 적어도 2 이상임)을 갖 는 화합물의 혼합물이 첨가된 난연성 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 상기와 같은 인계 화합물을 난연제로 사용할 때 에는 연소 중에 불꽃의 적하(drip) 현상이 발생하는 문제점이 있다.

미국특허 제4,692,488호에는 비할로젠 방향족 폴리카보네이트(PC) 수지, 비할로젠 SAN(스티렌-아크릴로니트릴) 공 중합체, 비할로젠 인계 화합물, 테트라플루오로에틸렌 중합체 및 소량의 ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공 중합체로 이루어진 열가소성 수지조성물이 개시되어 있다. 상기 미국특허에서처럼 PC/ABS 블렌드 수지조성물에 난연 성을 부여하기 위하여 인계 화합물과 불소화 알칸 중합체를 사용하면, 연소 시에 발생하는 불꽃의 적하 현상을 방지할 수 있으나, 이러한 수지 조성물에서는 난연제가 성형 중에 성형물의 표면으로 이동(migration)하여 '주싱(juicing)' 현 상이 발생하는 문제점이 있다.

미국특허 제5,030,675호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, ABS 공중합체 수지 및 폴리알킬렌테레프탈레이트 수지와 단량체형 인산 에스테르 및 불소화 폴리올레핀으로 구성된 난연성 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나 상기의 조성물 은 스트레치 크랙 저항성이 다소 향상되지만, 내충격성이 저하되고 고온에서 가공될 때 열안정성이 급격히 저하되는 단 점이 있다.

인산 에스테르 올리고머도 역시 난연제로 사용되는 것으로 알려져 있으며, 일본특허공보 제59-202,240호에는 이러한 올리고머를 제조하는 방법 및 상기 올리고머가 폴리아미드 또는 폴리카보네이트 수지의 난연제로 사용될 수 있음이 개 시되어 있다. 그러나 상기 특허에 따른 인산 에스테르 올리고머는 단량체형 인산 에스테르 대비 난연성이 떨어지며, 또 한 모노포스페이트의 함량이 40 중량% 이하로서 이들이 성형 중에 성형물의 표면으로 이동(migration)하므로 '주싱' 현상을 방지하지는 못하였다.

미국특허 제5,061,745호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, ABS 그라프트 공중합체, 공중합체 및 단량체 인산 에스테 르로 구성된 난연성 수지 조성물이 개시되어 있다. 상기 수지조성물에서도 난연제가 모두 단량체 인산 에스테르로 구성 되어 있어서 '주싱' 현상을 방지하지는 못하며 고온에서 가공될 때 열안정성이 급격히 저하된다.

미국특허 제5,672,645호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, 비닐계 공중합체, 그라프트 공중합체, 단량체형 인산 에스 테르와 올리고머형 인산 에스테르의 혼합물 및 불소화 폴리올레핀으로 구성된 PC/ABS 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나 이 경우에도 수지 조성물의 난연제 중에 단량체 인산 에스테르가 10~90 중량% 함유되어 있어서 '주싱' 현상을 방지하지는 못하며, 올리고머형 인산 에스테르의 함량이 많을 경우에는 올리고머형 인산 에스테르의 난연성이 낮음으로 인하여 수지 조성물의 난연도가 저하된다.

미국특허 제5,204,394호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, 스티렌 함유 공중합체 또는 그라프트 공중합체, 및 인산 에 스티르 올리고머로 구성된 난연성 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 상기의 인산 에스테르 올리고머로 구성된 난 연성 수지 조성물은 '주싱' 현상은 개선되었으나 단량체 인산 에스테르 대비 난연성이 낮아졌다. 따라서, 동일한 난연도 를 가지는 난연성 수지 조성물을 제조하고자 할 경우 첨가되는 인산 에스테르 올리고머의 함량이 단량체 인산 에스테르 대비 많아지게 되어 최종적으로 제조되는 수지 조성물의 충격강도 및 내열도가 저하되는 등 물성 저하의 요인이 된다.

상기의 특허들에 개시되어 있는 바와 같이 열가소성 수지 조성물에 단량체형 인산 에스테르를 난연제로 사용한 경우에는 난연도는 우수하나 고온에서 열안정성이 떨어지고 '주상' 현상이 발생하는 반면, 인산 에스테르 올리고머를 난연제로 사용한 경우에는 열안정성이 향상되며 '주상' 현상이 개선되나 난연제의 난연도가 낮음으로 인하여 요구되어지는 난연제의 함량이 증가되어 최종적으로 제조되는 수지 조성물의 충격강도 및 내열도와 같은 물성이 저하된다.

따라서, 본 발명자들은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제를 해결하기 위하여, 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 그래프트 공중합체, 및 비닐계 공중합체로 구성된 기초 수지에 인산 에스테르 모폴라이드 화합물 및 불소화 폴리올레핀을 첨가시켜 본 결과 기존 인산 에스테르 올리고머 대비 난연성, 내열도 및 굴곡탄성률이 우수하며 단량체 인산에스테르를 적용한 난연성 열가소성 수지 조성물보다 '주상' 발생이 적고 열안정성이 뛰어나면서도 내열도, 굴곡탄성률 및 외관 등의 물성 밸런스(balance)가 우수함을 발견하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 그래프트 공중합체, 및 비닐계 공중합체로 구성된 기초 수지에 인산 에스테르 모폴라이드 화합물 및 불소화 폴리올레핀을 첨가시켜 난연성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 기존 난연성 열가소성 수지 조성물 대비 난연성, 내열도 및 굴곡탄성률이 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 인산 에스테르 모폴라이드 화합물을 사용하여 기존 난연제인 단량체 인산 에스테르를 적용한 난연성 열가소성 수지 조성물보다 '주상' 발생이 적고 열안정성이 뛰어나면서도 내열도, 굴곡탄성률 및 외관 등의 물성 밸런스(balance)가 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 인산 에스테르 모폴라이드 화합물을 사용하여 인산 에스테르 올리고머를 난연제로 사용한 경우보다 난연도가 향상되고 충격강도 및 내열도와 같은 물성 밸런스가 우수한 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다

발명의 상기 목적 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의해 모두 달성될 수 있다. 이하 본 발명의 내용을 하기 에 상세히 설명한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은

(A) 45~95 중량부의 열가소성 폴리카보네이트 수지;

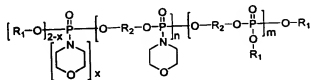
(B) (b₁) (b₁₁) 스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠 또는 메틸 링-치환 스티렌, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부; 및 (b₁₂) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C₁-C₄ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로 구성된 5~95 중량부의 단량체 혼합물을

(b₂) 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 플러머 5~95 중량부에 그래프트 중합하여 얻은 1~50 중량부의 그래프트 공중합체;

(C) (c_1) 스티렌, α -메틸스티렌, 링-치환 스티렌, C_1 - C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_1 - C_8 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부; 및 (c_2) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C_1 - C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_1 - C_8 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C_1 - C_8 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부를 공중합하여 얻은 0.5~50 중량부의 비닐계 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물,

(D) 상기 구성성분 (A), (B), 및 (C) 100 중량부에 대하여 0.5~30 중량부의 하기 식(1)으로 나타내어지는 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물 또는 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물의 혼합물, 및

화합식 (1)



상기 식(1)에서, R_1 은 각각 C_6 - C_{20} 아릴 또는 알킬치환된 C_6 - C_{20} 아릴기이고, R_2 는 C_6 - C_{30} 아릴 또는 알킬치환된 C_6 - C_{30} 아릴기 유도체이며, x 는 1 또는 2이고, 그리고 n 과 m 은 수평균 중합도로서 n 과 m 의 합은 0.3 내지 3임;

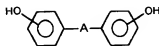
(E) 구성성분 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 평균 입자 크기가 0.05~1000 μm 이고, 밀도가 1.2~2.3 g/cm^3 인 불소화 폴리올레핀계 수지 0.05~5 중량부로 이루어진다.

이하, 본 발명의 열가소성 수지 조성물의 각 성분인 (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무 변성 그래프트 공중합체, (C) 비닐계 공중합체, (D) 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물 및 (E) 불소화 폴리올레핀계 수지에 대하여 상세히 설명한다.

(A) 폴리카보네이트 수지

본 발명에 따른 수지 조성물의 제조에 사용되는 방향족 폴리카보네이트 수지(A)는 일반적으로 하기 식(2)으로 표시되는 디페놀류를 포스젠, 할로젠 포르메이트 또는 탄산 디에스테르와 반응시킴으로써 제조될 수 있다:

화합식 2



상기 식(2)에서, A는 단일 결합으로서, C_{1-5} 의 알킬렌, C_{2-5} 의 알킬리덴, C_{5-6} 의 시클로알킬리덴, S 또는 SO_2 이다.

상기 식(2)으로 표시되는 디페놀류의 구체에는 히드록시, 레조시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 등이 있다. 이들 중, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산 등이 바람직하다. 더욱 바람직하면서 공업적으로 가장 많이 사용되는 디페놀은 비스페놀-

A라고도 불리는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판이다.

본 발명에 따른 수지 조성물을 제조하기 위하여, 폴리카보네이트 중량평균분자량은 10,000~200,000인 것이 바람직하며, 15,000~80,000인 것이 가장 바람직하다.

본 발명에 따른 수지 조성물을 제조하기 위하여, 분지쇄 구조의 폴리카보네이트를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 중합에 사용되는 디페놀 전량에 대하여 0.05~2 몰%의 트리- 또는 그 이상의 다관능 화합물, 예를 들면 3가 또는 그 이상의 페놀기를 가진 화합물을 첨가할 수 있다.

본 발명에 따른 수지 조성물을 제조하기 위하여 사용되는 폴리카보네이트는 호모폴리카보네이트, 코폴리카보네이트가 있으며, 코폴리카보네이트와 호모폴리카보네이트의 블렌드 형태를 사용할 수도 있다.

본 발명에 따른 수지 조성물을 제조하기 위하여 사용되는 폴리카보네이트는, 에스테르 전구체(precursor), 예를 들면 2관능 카르복실산 존재하에 중합반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카르보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체할 수도 있다.

(B) 고무 변성 그래프트 공중합체

본 발명에 따른 수지 조성물을 제조하기 위하여 사용되는 그래프트 공중합체(B)는 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 메틸 링-치환 스티렌, C_1-C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_1-C_8 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물(b_{11}) 50~95 중량부 및 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C_1-C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_1-C_8 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C_1-C_8 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물(b_{12}) 5~50 중량부로 구성된 5~95 중량부의 단량체 혼합물(b_1)을 유리전이온도가 -10°C 이하인 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오노노실록산/폴리아릴(메타)아크릴레이트 고무 복합체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상의 폴리머(b_2) 5~95 중량부에 그래프트 중합하여 얻은 것이다.

상기의 C_1-C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류 또는 C_1-C_8 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르류로서 1~8개의 탄소원자를 포함하는 모노히드릴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체예는 메타크릴산 메틸에스테르, 메타크릴산 에틸에스테르, 또는 메타크릴산 프로필에스테르를 들 수 있고, 이들 중 메타크릴산 메틸에스테르가 가장 바람직하다.

그래프트 공중합체(B)의 바람직한 예로서는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 또는 스티렌/부타디엔 고무에 스티렌, 아크릴로니트릴 및 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단량체를 단독 또는 혼합물의 형태로 그래프트 공중합한 것을 들 수 있다. 더욱 바람직한 그래프트 공중합체(B)는 ABS 공중합체이다.

상기 고무(b_2)의 입경은 충격강도 및 성형표면을 향상시키기 위하여 0.05~4 μm 인 것이 바람직하다.

상기의 그래프트 공중합체를 제조하는 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이미 잘 알려져 있는 것으로서, 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 바람직한 제조방법으로는 고무질 중합체의 존재 하에 상기한 방향족 비닐계 단량체 혼합물을 투입한 다음 중합 개시제를 사용하여 유화중합 또는 괴상중합시키는 것이다.

(C) 비닐계 공중합체

본 발명에 따른 수지조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체(C)로는 스티렌, α -메틸스티렌, 링-치환 스티렌, C_1-C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_1-C_8 아크릴산 알킬 에스테르류, 또는 이들의 혼합물(c_1) 50~95 중량부 및 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C_1-C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_1-C_8 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C_1-C_8 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물(c_2) 5~50 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물이다.

상기의 C_1-C_8 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_1-C_8 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르류로서 1~8개의 탄소원자를 갖는 모노히드럴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체에는 메타크릴산 메틸에스테르, 메타크릴산 에틸에스테르, 아크릴산 메틸에스테르, 및 메타크릴산 프로필에스테르 등이며, 이들 중 메타크릴산 메틸에스테르가 가장 바람직하다.

본 발명의 열가소성 비닐계 공중합체(C)는 그래프트 공중합체(B)를 제조할 때 부산물로서 생성될 수 있으며, 특히 적은 양의 고무질 중합체에 과량의 비닐계 단량체를 그래프트시키거나, 연쇄이동제(chain transfer agent)를 과량으로 사용하는 경우 더욱 많이 발생한다. 본 발명에 개시된 공중합체(C)의 함량은 그래프트 공중합체(B)의 부산물을 포함하지 않은 것이다.

본 발명의 비닐계 공중합체(C)는 열가소성 수지로서 고무를 포함하지 않는다.

바람직한 공중합체(C)는 스티렌, 아크릴로니트릴, 및 선택적으로 메타크릴산 메틸에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조되거나, α -메틸스티렌, 아크릴로니트릴, 및 선택적으로 메타크릴산 메틸에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조되거나, α -메틸스티렌과 아크릴로니트릴, 및 선택적으로 메타크릴산 메틸에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조될 수 있다. 구성성분(C)인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 피상중합으로 제조될 수 있으며, 중량평균분자량이 15,000~200,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 수지조성물의 제조에 사용되는 다른 바람직한 공중합체(C)는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체로서, 연속피상중합법 및 용액중합법을 이용하여 제조할 수 있다. 두 단량체 성분의 조성비는 넓은 범위에서 변화될 수 있으며, 바람직하기로는 무수말레인산의 함량이 5~25 중량%인 것이다. 공중합체(C)인 스티렌/무수말레인산 공중합체의 분자량 역시 넓은 범위의 것이 사용될 수 있으나, 중량평균 분자량이 60,000~200,000이고 고유점도가 0.3~0.9인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

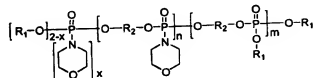
비닐계 공중합체(C)의 제조에 사용되는 스티렌 단량체는 p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 2,4-디메틸스티렌 및 α -메틸스티렌과 같은 다른 치환된 스티렌계 단량체로 대체하여 사용할 수 있다.

상기의 비닐계 공중합체(C)는 단독 또는 이들 2종 이상의 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

(D) 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물

본 발명의 구성성분(D)은 하기 구조식(1)으로 표시되는 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물 또는 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물의 혼합물이다:

화학식 (1)



상기 식(1)에서, R_1 은 각각 C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬치환된 C_6-C_{20} 아릴기이고, R_2 는 C_6-C_{30} 아릴 또는 알킬치환된 C_6-C_{30} 아릴기 유도체이며, x 는 1 또는 2인 정수이고, 그리고 n 과 m 은 수평균 중합도(number average degree of polymerization)로서 n 과 m 의 합은 0.3 내지 3이다.

바람직한 R_1 은 페닐기이거나 또는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, t -부틸, 이소부틸, 이소아밀, t -아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기이다. 더욱 바람직한 알킬 치환기는 메틸, 에틸, 이소프로필, 또는 t -부틸 구조를 가지는 것이다.

상기 식 (1)의 화합물은 C_6-C_{30} 아릴 또는 알킬치환된 C_6-C_{30} 아릴기로부터 유도된 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물이다. 바람직한 C_6-C_{30} 아릴 또는 알킬치환된 C_6-C_{30} 아릴기로는 레조시놀, 히드로키논 또는 비스페놀-A로부터 유도된 구조가 바람직하다.

본 발명에 적합한 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드의 제조방법은 특별히 제한되지 않으나, 통상적으로 상기의 레조시놀, 히드로키논, 비스페놀-A와 같은 히드록시 아릴 화합물과 아릴모폴리노 클로로포스페이트를 적절한 촉매를 이용하여 반응시켜 제조할 수 있다. 사용되는 촉매는 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 선택할 수 있다. 이때 아릴모폴리노 클로로포스페이트는 포스포러스 옥시클로라이드($POCl_3$) 1몰에 방향족 알콜 1몰과 모폴린 1몰을 반응시켜서 제조할 수 있으며, 반응 공정에 따라 디아릴 클로로포스페이트와 디모폴리노 클로로포스페이트가 0 ~ 20 중량% 가량 포함될 수 있다.

상기와 같은 방법으로 제조된 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드는 반응 공정에 따라 n 과 m 의 값이 모두 0인 것이 0~10중량%, n 또는 m 의 값이 1인 것이 70~100중량% 및 n 과 m 의 합이 2 이상인 것이 0~20중량%를 포함하고 있다. 제조된 합성물은 난연제로서 그대로 또는 정제하여 사용할 수 있으며, 여러 화합물의 혼합물인 경우에도 난연제로서의 특성이 변화되지 않는다.

상기 난연제는 기초수지 100 중량부에 대하여 0.5 내지 30 중량부를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 1 내지 20 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

(E) 불소화 폴리올레핀계 수지

본 발명의 열가소성 수지 조성물의 제조에 사용되는 불소화 폴리올레핀계 수지(E)는 종래의 수지로서 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 2종 이상이 병용될 수도 있다.

불소화 폴리올레핀계 수지는 본 발명의 다른 구성성분과 함께 혼합하여 압출시킬 때, 수지 내에서 섬유상 망상(fibrillar network)을 형성하여 연소 시에 수지의 흐름점도를 저하시키고 수축율을 증가시켜서 수지의 적화 현상을 방지한다.

본 발명의 불소화 폴리올레핀계 수지는 공지의 중합방법을 이용하여 제조될 수 있다. 구체적으로 7~71 kg/cm²의 압력과 0~200℃의 온도, 바람직하기로는 20~100℃의 조건에서 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 퍼옥시디설페이트 등의 자유 라디칼 형성 촉매가 들어있는 수성 매질 내에서 제조될 수 있다.

불소화 폴리올레핀계 수지는 에멀전(emulsion) 상태 또는 분말(powder) 상태로 사용될 수 있다. 에멀전 상태의 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용하면 전체 수지 조성물 내에서의 분산성이 양호하나, 제조공정이 복잡해지는 단점이 있다. 따라서 분말상태라 하더라도 전체 수지 조성물에 적절히 분산되어 섬유상 망상을 형성할 수 있으면, 분말상태로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 불소화 폴리올레핀계 수지에는 입자 크기가 0.05~1,000 μ m이고, 비중이 1.2~2.3 g/cm³ 인 폴리테트라플루오로에틸렌이 있다.

본 발명에 따른 수지 조성물의 제조에 사용되는 불소화 폴리올레핀 수지의 함량은 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 0.05~5 중량부이다.

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 상기의 구성성분 외에도 각각의 용도에 따라 난연보조제, 보강제, 무기물 첨가제, 유리섬유, 탄소섬유, 열안정제, 산화방지제, 방안정제, 가소제, 안료, 염료, 활제 및 이형제, 충전제, 액제, 및/또는 대전방지제 등의 일반적인 첨가제를 포함할 수 있으며, 부가되는 무기물 첨가제는 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 0~60 중량부, 바람직하게는 10~40 중량부의 범위 내에서 사용될 수 있다.

본 발명의 수지 조성물은 수지 조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 구성성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후 압출기내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다.

본 발명의 조성물은 여러 가지 제품의 성형에 사용될 수 있으며, 특히 난연성과 더불어 높은 내열도 및 굴곡탄성률이 요구되는 노트북 컴퓨터 하우징, 컴퓨터 모니터 하우징과 같은 전기, 전자 제품의 하우징의 제조에 적합하다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

하기의 실시예 및 비교실시예에서 사용된 (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무변성 스티렌계 그래프트 공중합체 수지, (C) 스티렌계 공중합체 수지, (D) 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물, 및 (E) 불소화 폴리올레핀계 수지의 사양은 다음과 같다.

(A) 폴리카보네이트 수지

중량평균분자량(Mw) 25,000인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.

(B) 고무 변성 그래프트 공중합체

단량체 전량에 대하여 부타디엔 함량이 45 중량부가 되도록 부타디엔 고무 라텍스를 투입하고, 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부 및 탈이온수 150 중량부의 혼합물에 필요한 첨가제인 올레인산 칼륨 1.0 중량부, 큐렌히드로 퍼옥사이드 0.4 중량부, 메르캅탄계 연쇄이동제 0.3 중량부를 부가시켜 5시간 동안 75°C로 유지하면서 반응시켜 ABS 그래프트 라텍스를 제조하였다. 생성된 중합체 라텍스에 1% 황산용액을 첨가하고, 용고 후 건조하여 그래프트 공중합체 수지를 분말 상태로 제조하였다.

(C) 스티렌계 공중합체

스티렌 70 중량부, 아크릴로니트릴 30 중량부 및 탈이온수 120 중량부의 혼합물에 필요한 첨가제인 아조비스이소부티로니트릴 0.2 중량부와 트리칼슘포스페이트 0.5 중량부를 첨가하여 현탁중합하여 SAN 공중합체 수지를 제조하였다. 이 공중합체를 수세, 탈수 및 건조시켜 분말 상태의 SAN 공중합체 수지를 얻었다.

(D) 난연제

(D₁) 본 발명의 실시예에 사용된 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물은 레조시놀과 페닐모폴리노 클로로포스페이트를 반응시켜 얻었으며, 이 화합물에는 상기의 일반식 (I)에서 x의 값은 1이고, n과 m의 값이 모두 0인 것이 3 중량%, n 또는 m의 값이 1인 것이 78 중량%, 및 n과 m의 합이 2이상인 것이 19 중량% 포함되어 있다.

(D₂) 본 발명의 비교실시예 1A에 사용된 인산 에스테르 화합물은 트리페닐포스페이트이다.

(D₃) 본 발명의 비교실시예 1B에 사용된 올리고머형 인산 에스테르 화합물은 레조시놀 비스(디페닐포스페이트)인 일본 다이하치 화학의 CR-733S이다.

(D₄) 본 발명의 비교실시예 1C에 사용된 올리고머형 인산 에스테르 화합물은 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트)인 일본 다이하치 화학의 CR-741S 이다.

(E) 불소화 폴리올레핀계 수지

미국 듀폰(Dupont)사의 테플론(상품명) 7AJ를 사용하였다.

상기의 구성성분들을 이용하여 표 1에 나타난 조성에 따라 수지 조성물을 제조하였으며, 이들의 물성도 표 1에 나타내었다.

각 구성성분과 산화방지제, 열안정제를 첨가하여 통상의 혼합기에서 혼합하고 L/D=35, $\Phi=45\text{mm}$ 인 이축압출기를 이용하여 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 제조하였다.

난연성 평가를 위한 시험은 10 oz 사출기를 이용하여 250℃에서 제조하였다.

수지의 열안정성은 제조된 펠렛을 이용하여 열중량 분석법(Thermal Gravimetric Analysis)으로 측정하였다. 질소분 위기내에서 250℃에서 30분 체류 시 중량감소량을 관찰하여 열안정성을 측정하였다.

유성의 발생은 수지 조성물을 이용하여 200 mm×50 mm×2 mm 크기의 평판을 10 oz 사출기를 이용하여 사출하였을 때, 사출물의 표면에 난연제의 덩어리가 최초로 나타나는 사출 횟수를 측정하였다. 즉, 몇 번째 사출 횟수에서 최초로 유성이 발생하는가를 나타낸다. 사출온도는 250℃, 금형온도는 50℃로 유지하였다.

비교실시에

비교실시에 1A, 1B, 및 1C는 상기 실시예와 같은 수지 조성물에서 난연제인 구성성분(D₁) 대신(D₂), (D₃) 및(D₄)를 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법에 의하여 실시되었다. 또한, 제조된 수지 조성물의 제조 및 평가는 실시예와 동일한 방법 및 조건에서 행하였다.

[표 1]

	실시예	비교실시에		
		1A	1B	1C
(A)폴리카보네이트 수지	75	75	75	75
(B)스티렌계 그래프트 공중합체	12	12	12	12
(C)스티렌계 공중합체	13	13	13	13
(D)	(D ₁)올리고머형 인산 에스테르 모놀라이드	12	-	-
	(D ₂)트리페닐포스페이트	-	12	-
	(D ₃)레조시놀 비스(디페닐 포스페이트)	-	-	12
	(D ₄)비스페놀 비스(디페닐 포스페이트)	-	-	-
(E)불소화폴리올레핀계 수지	0.4	0.4	0.4	0.4
물 성	UL94난연도(1/16") ⁽¹⁾	V-0	V-0	V-0
	적하발생수	0/5	0/5	2/5
	내열온도(VST, ℃) ⁽²⁾	97	89	91
	굴곡탄성률(kg f/cm ²) ⁽³⁾	25,000	23,100	23,500
	250℃, 30분 체류시 중량 감소량	1.6%	10.1%	1.4%
	유성이 최초로 발생하는 사출수	45	12	42

1) UL94난연도는 UL94VB에 의하여 평가

2) 내열도는 ASTM D1525에 의하여 평가

3) 굴곡탄성률은 ASTM D790에 의하여 평가

표 1에 나타난 바와 같이 단량체형 인산 에스테르인 트리페닐포스페이트를 난연제로 사용하였을 경우, 난연성은 우수하

나 내열도 및 열안정성이 저하되고 주상 발생이 심해지는 문제가 있다(비교실시예 1A). 그리고 올리고머형 인산 에스테르인 레조시놀 비스(디페닐포스페이트)를 난연제로 사용하였을 경우에는 열안정성 및 주상 현상은 개선되나 실시예와 비교하여 내열도 및 굴곡탄성률과 같은 기계적 물성이 저하되었다(비교실시예 1B). 또 다른 올리고머형 인산 에스테르인 비스페놀-A 비스(디페닐포스페이트)를 난연제로 적용하는 경우에는 내열도, 열안정성 및 주상 현상은 개선되나 난연성이 저하되어 원하는 난연도를 달성하지 못하는 문제가 있다(비교실시예 1C).

반면, 실시예에 나타난 바와 같이 난연제로서 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물을 사용하였을 경우에는 우수한 난연성을 나타내면서도 열안정성이 우수하고 주상 발생 현상이 현저히 개선되었으며, 동시에 다른 인산 에스테르계 난연제를 사용하였을 경우와 비교하여 내열도 및 굴곡탄성률과 같은 기계적 물성도 매우 우수하였다.

결과적으로 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드를 난연제로 사용한 실시예의 경우에만 난연성을 유지하면서도 적하 발생수, 내열성, 굴곡 탄성률 등의 물성 밸런스가 우수하며 주상 현상도 적게 일어나는 열가소성 수지를 제조할 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지 조성물은 우수한 난연성을 나타내면서도 열안정성, 내열도, 및 굴곡탄성률이 뛰어나고 주상 발생 현상이 현저히 개선되어 난연성이 필요하면서도 높은 내열도 및 굴곡탄성률이 요구되는 노트북 컴퓨터 하우징, 컴퓨터 모니터의 하우징이나 기타 사무용 기기의 사출물을 제조하는 데 유용하다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

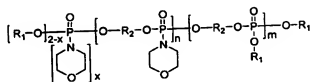
(A) 열가소성 폴리카보네이트 수지 45~95 중량부;

(B) (b₁) (b₁₁) 스티렌, α-메틸스티렌, 할로젠 또는 메틸 링-치환 스티렌, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부; 및 (b₁₂) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C₁-C₄ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로부터 구성된 단량체 혼합물 5~95 중량부 (b₂) 부타디엔 고무, 아크릴 말레이미드, 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부로부터 구성된 단량체 혼합물 5~95 중량부 (b₃) 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체 (EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 폴리머 5~95 중량부에 그라프트 중합하여 얻은 그라프트 공중합체 1~50 중량부;

(C) (c₁) 스티렌, α-메틸스티렌, 링-치환 스티렌, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부; 및 (c₂) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁-C₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁-C₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C₁-C₄ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5~50 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 공중합체의 혼합물 0.5~50 중량부;

(D) 상기 구성성분 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 하기의 구조식(1)으로 표시되는 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물 또는 올리고머형 인산 에스테르 모폴라이드 화합물의 혼합물 0.5~30 중량부; 및

화학식 (1)



상기 식에서, R_1 은 각각 C_6-C_{20} 아릴 또는 알킬치환된 C_6-C_{20} 아릴기이고, R_2 는 C_6-C_{30} 아릴 또는 알킬치환된 C_6-C_{30} 아릴기 유도체이며, 그리고 x 는 1 또는 2인 정수이고, n 과 m 은 수평균 중합도로서 n 과 m 의 합은 0.3 내지 3임;

(E) 구성성분 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 평균 입자 크기가 0.05~1000 μm 이고, 밀도가 1.2~2.3 g/cm³ 인 불소화 폴리올레핀계 수치 0.05~5 중량부;

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성을 갖는 열가소성 수치 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 구성성분(D)에서 R_1 은 페닐기, 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 및 t -부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 알킬이 치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수치 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 구성성분(D)에서 R_2 은 레조시놀, 히드로퀴논 또는 비스페놀-A로부터 유도된 구조인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수치 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 수치 조성물은 난연보조제, 보강제, 무기를 첨가제, 유리섬유, 탄소섬유, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 가소제, 안료, 염료, 활제 및 이형제, 충전제, 핵제, 및/또는 대전방지제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수치 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 난연성 열가소성 수치 조성물로부터 제조된 성형품.